

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-119745

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/626

C01G 23/00

C04B 35/495

H01G 4/12

(21)Application number : 06-252490

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1994

(72)Inventor : KAWAMOTO MITSUTOSHI

HAMACHI YUKIO

TOMONO KUNISABURO

## (54) PRODUCTION OF CERAMIC POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing ceramic powder comprising a perovskite type compound which comprises spherical particles having particle diameters of 0.1–0.5 $\mu$ m, has a molar ratio of  $1.000 \pm 0.002$  between an A site element and a B site element, is high in crystallinity, and is extremely little in impurities such as an alkali metal.

CONSTITUTION: The method for producing the ceramic powder comprises subjecting a mixture slurry to a hydrothermic reaction to produce the perovskite type compound. The mixture slurry comprises the hydroxide compound of at least one element (referred to as an A site element) selected from the group of Mg, Ca, Sr, Ba and Pb, the hydroxide compound of at least one element (referred to a B site element) selected from the group of Ti, Zr, Hf and Sn, and water, has specific surface area of  $\geq 100\text{m}^2/\text{g}$  on the hydroxide component of the B site element, and has an A site element/B site element molar ratio of 1.020–1.100.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119745

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup>            | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 4 B 35/626                      |      |        |                |        |
| C 0 1 G 23/00                       |      | C      |                |        |
| C 0 4 B 35/495                      |      |        |                |        |
|                                     |      |        | C 0 4 B 35/ 00 | A      |
|                                     |      |        |                | J      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く |      |        |                |        |

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平6-252490      | (71)出願人 | 000006231<br>株式会社村田製作所<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 |
| (22)出願日  | 平成6年(1994)10月18日 | (72)発明者 | 川本 光俊<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式<br>会社村田製作所内   |
|          |                  | (72)発明者 | 浜地 孝生<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式<br>会社村田製作所内   |
|          |                  | (72)発明者 | 伴野 国三郎<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式<br>会社村田製作所内  |

(54)【発明の名称】 セラミック粉体の製造方法

(57)【要約】

【目的】粒径が0.1～0.5 $\mu$ mの球形状の粒子であり、Aサイト元素とBサイト元素とのモル比が1.000 $\pm$ 0.002の範囲にあり、結晶性が高く、かつ、アルカリ金属等の不純物が極めて少ない、ペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造方法を提供する。

【構成】Mg, Ca, Sr, BaおよびPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素(Aサイト元素と称す)の水酸化物と、Ti, Zr, HfおよびSnよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素(Bサイト元素と称す)の水酸化物と水とからなり、Bサイト元素の水酸化物の比表面積は100m<sup>2</sup>/g以上であり、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.020～1.100の範囲内にある混合物スラリーを水熱反応させてペロブスカイト型化合物を得る。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mg, Ca, Sr, BaおよびPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（Aサイト元素と称す）の水酸化物と、Ti, Zr, HfおよびSnよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（Bサイト元素と称す）の水酸化物と水とからなり、Bサイト元素の水酸化物の比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が $1.020 \sim 1.100$ の範囲内にある混合物スラリーを水熱反応させてペロブスカイト型化合物を得ることを特徴とするセラミック粉体の製造方法。

【請求項2】 約 $200^\circ\text{C}$ で水熱反応を行なうことを特徴とする請求項1記載のセラミック粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層セラミックコンデンサの誘電体原料として有用な、ペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電子デバイスを構成するセラミック電子部品の小型高性能化を図るため、この電子部品の製造に用いられるセラミック原料の改良が行なわれてきている。

【0003】 そして、具体的に誘電体セラミック材料としては、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の均一で球形状のペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造方法が研究されている。このような粒径のセラミック粉体は、粒径が小さいために表面エネルギーが高くなり、粒径分布が均一で球状のために成形時の充填性がよくなって焼結性が著しく改善され、より低い温度で緻密強固なセラミックを得ることが期待できるものである。

【0004】 さらに、積層セラミックコンデンサの誘電体層の薄層化・多積層化を実現させるために、厚み $10\mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシートが要求されているが、そのためにも、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の均一で球形状のセラミック粉体が望まれている。

【0005】 ところで、従来より、ペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体、例えばチタン酸バリウム粉体の製造方法としては、炭酸バリウムと酸化チタンを $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温で仮焼して反応させてチタン酸バリウムを合成し、その後機械的に粉砕する方法（固相合成法）が知られている。

【0006】 また、その他、湿式合成法として、金属アルコキシド法、水酸化物法、水熱合成法等が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、固相合成法の場合、仮焼後のチタン酸バリウムが強く凝集して

いるため、機械的粉砕を行なっても粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子にするのは困難であった。また、その粒子形状は破碎物状になるため、これを任意の形状に成形して焼結した場合、焼結性に欠けるという問題点を有していた。さらに上述したように、積層セラミックコンデンサの誘電体層の薄層化・多積層化を実現させるためには、厚み $10\mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシートを成形することが必要であるが、固相合成法で得られたチタン酸バリウム粉末を用いた場合、グリーンシートの密度が低下したり、あるいは、グリーンシートの厚みばらつきが大きくなったりするという不具合が生じていた。

【0008】 一方、湿式合成法によるペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造であるが、金属アルコキシド法の場合、原料が高価で工業化には問題があった。

【0009】 水酸化物法については、原料も比較的安価であり、得られる粉末も焼結性が高いという点で注目されている。例えば、特開昭59-39726号公報においては、チタン塩の水溶液に塩化バリウム、硝酸バリウム等の水溶性バリウム塩を溶解させ、アルカリを加えてpHを13以上に調製して、沸点以下で加熱する方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られるチタン酸バリウム粉体は、粒径が $0.02 \sim 0.03\mu\text{m}$ と微細すぎるため、成形加工した場合の密度が低く、焼結時の収縮が大きくなるという問題があり、用途によっては好ましくない場合があった。

【0010】 また、特開昭60-90825号公報では、チタン酸と水酸化バリウムを多量の水の存在下で、沸点以下の温度で加熱する方法が開示されているが、この方法の場合、チタン酸をあらかじめ調製する工程が必要となるが、その際、例えばチタン酸をチタン化合物の水溶液の中和によって沈澱させた場合には、コロイド状となるため、洗浄および濾過が工業的に困難であるという問題を有していた。

【0011】 水熱合成法に関しては、積層セラミックコンデンサの薄層化・多積層化のために最適なチタン酸バリウム粉末を得ることができるとして、近年特に注目されている。たとえば、特開昭61-31345号公報では、Ba, Sr等のAサイト元素およびTi, Zr等のBサイト元素の水酸化物の所望のA/B比の混合物を水性媒体中で水熱反応させた後、水性媒体中に溶存するAサイト元素を水不溶性の形にして濾過、水洗、乾燥させる方法が開示されている。ところが、この場合、Aサイト元素を水不溶性の形にするいわゆる不溶化剤の添加量を、製造ロット毎に決めなければならない煩雑さが生じてくる。つまり、水熱反応において、製造ロット毎に反応率にばらつきがあるため、そのたびごとに、濾液に溶存しているAサイト元素イオン濃度を分析し、その値に応じて不溶化剤の添加量を決定する必要がある。

【0012】 また、特開昭62-72525号公報で

(3)

3

は、四塩化チタンの水溶液に、バリウム等の炭酸塩、塩化物、硝酸塩のうち、いずれか1種類の化合物を溶解させ、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加えて、オートクレーブ中で加熱する方法が開示されている。しかしながら、この方法を詳細に検討した結果、NaやK等のアルカリ金属不純物をどうしても除去することができず、例えば、合成されたチタン酸バリウム粉体中にNaやCa等が800～1000ppm程度残存することが明らかとなった。

【0013】そこで、本発明の目的は、粒径が0.1～0.5 $\mu$ mの球形状の粒子であり、Aサイト元素とBサイト元素とのモル比が1.000 $\pm$ 0.002の範囲にあり、結晶性が高く、かつ、アルカリ金属等の不純物が極めて少ない、ペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のセラミック粉体の製造方法は、Mg、Ca

と1種類の元素（Aサイト元素と称す）の水酸化物（Ti、Zr、HfおよびSnよりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素（Bサイト元素と称す）の水酸化物と水とからなり、Bサイト元素の水酸化物の比表面積は100m<sup>2</sup>/g以上であり、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.020～1.100の範囲内にある混合物スラリーを水熱反応させてペロブスカイト型化合物を得ることを特徴とする。

【0015】また、約200℃で水熱反応を行なうことが好ましい。

【0016】

【作用】ABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体の製造において、Aサイト元素の水酸化物とBサイト元素の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上ある水酸化物とを、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.020～1.100の範囲内で、好ましくは約200℃で水熱反応させることによって、粒径が0.1～

4

\*0.5 $\mu$ mの球形状の粒子であり、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比のずれがなく結晶性が高いセラミック粉体が得られる。

【0017】また、水熱反応において、従来のようにアルカリ金属化合物を用いないため、得られたセラミック粉体に不純物としてのアルカリ金属が含まれることがない。さらに、約200℃で水熱反応させるため、反応容器類として従来の金属製に代わって、例えばポリテトラフロロエチレン等の耐熱樹脂製を使用することができ、反応容器類からの不純物混入を防止することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明のペロブスカイト型化合物粉体の製造方法について、その実施例を説明する。

【0019】まず、Bサイト元素の化合物である水酸化チタンのスラリーを作製した。即ち、0.1モルのTi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を正確に秤量し、約30ccのイソプロピルアルコールと共に、内容積約400ccのポリテトラフロロエチレン製ビーカーに投入した。次にこのビーカーに純水を加えて攪拌しながら、純水を加えて水酸化チタンのスラリーを得た。そして、得られた水酸化チタンの比表面積をBET法で求めた。

【0020】この場合、純水約120ccにて30～50分かけてゆっくりと加水分解を行なって、比表面積100m<sup>2</sup>/gの水酸化チタンを得た。さらに、同様に純水120ccにて加水分解条件を振って、比表面積200m<sup>2</sup>/gおよび比表面積200m<sup>2</sup>/gの水酸化チタンを得た。

【0021】次に、得られた水酸化チタンのスラリーに、Aサイト元素の化合物である所定量のBa(OH)<sub>2</sub>またはSr(OH)<sub>2</sub>を投入し混合物スラリーを得た。以上、得られた混合物スラリーの組成を表1に示す。同表において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0022】

【表1】

| 試料<br>番号 | Aサイト元素化合物                   |                             | Bサイト元素化合物  | 水酸化チタンの<br>比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | A/B<br>モル比 |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|--|--|------------|
|          | Ba(OH) <sub>2</sub><br>(モル) | Sr(OH) <sub>2</sub><br>(モル) | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub><br>(モル) |  |            |
| *1       | 0.1025                      | —                           | 0.1000   | 20                                     | 1.025      |
| *2       | 0.1000                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.000      |
| 3        | 0.1020                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.020      |
| 4        | 0.1025                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.025      |
| 5        | 0.1050                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.050      |
| 6        | 0.1100                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.100      |
| *7       | 0.1200                      | —                           | 0.1000   | 100                                    | 1.200      |
| 8        | 0.1025                      | —                           | 0.1000   | 200                                    | 1.025      |
| 9        | —                           | 0.1030                      | 0.1000   | 100                                    | 1.030      |

【0023】その後、この混合物スラリーの入ったポリテトラフロロエチレン製ビーカーを、オートクレーブ装置に取り付けた。その後、温度200℃、圧力20kg/cm<sup>2</sup>の条件で、ポリテトラフロロエチレン製の攪拌棒で150rpmで攪拌させながら8時間水熱反応させた。反応終了後、沈澱物を取り出し、純水にてウルトラ

(4)

5

ディスペルサーを用いて攪拌洗浄を約30分間行なった。その後、ろ過、乾燥および解砕をへてセラミック粉体を得た。

【0024】次に、得られたセラミック粉体の電子顕微鏡（SEM）観察による粒子状態、蛍光X線によるAサイト元素/Bサイト元素のモル比の確認を行なった。さらに試料番号4および試料番号9についてはX線回折（XRD）分析による結晶構造の確認を行なった。これらの結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

| 試料番号 | SEM観察    |     | A/Bモル比 | XRD分析                  |
|------|----------|-----|--------|------------------------|
|      | 粒子形状(μm) | 分散性 |        |                        |
| *1   | 0.05 球形状 | 悪   | 0.750  | —                      |
| *2   | 0.05 球形状 | 悪   | 0.975  | —                      |
| 3    | 0.10 球形状 | 良   | 0.998  | —                      |
| 4    | 0.10 球形状 | 良   | 0.998  | BaTiO <sub>3</sub> 立方晶 |
| 5    | 0.15 球形状 | 良   | 1.000  | —                      |
| 6    | 0.20 球形状 | 良   | 1.002  | —                      |
| *7   | 0.25 球形状 | 良   | 1.009  | —                      |
| 8    | 0.15 球形状 | 良   | 1.001  | —                      |
| 9    | 0.15 球形状 | 良   | 0.999  | SrTiO <sub>3</sub> 立方晶 |

【0026】表2に示す通り、本発明の方法により得られるセラミック粉体は、粒径が0.10～0.20μmの球形状の分散性のよい粒子であり、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が0.998～1.002の範囲内にあって、ABO<sub>3</sub>型ペロブスカイト構造を有している。

【0027】これに対して、水酸化チタンの比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満の場合は、試料番号1に示すように、A/B元素のモル比が0.750とBサイト元素リッチとなり、粒径も0.05μmと細かく分散性が悪い。

【0028】また、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.020未満の場合は、試料番号2に示すように、Aサイト元素の溶出によって、A/B元素のモル比が0.975とBサイト元素リッチとなり、粒径も0.05μmと細かく分散性が悪い。一方、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.100を超える場合は、試料番号7に示すように、A/Bモル比が1.009とA

6

【0029】なお、上記実施例においては、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を純水で加水分解することにより、100m<sup>2</sup>/g以上の比表面積をもつ水酸化チタンスラリーを得ているが、100m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有していればよく、この方法に限定されるものではない。例えば、TiCl<sub>4</sub>を中和させることにより、水酸化チタンスラリーを得ることもできる。

【0030】また、上記実施例においては、BaTiO<sub>3</sub>粉体およびSrTiO<sub>3</sub>粉体の製造方法について説明したが、本発明はこれのみに限定されるものではない。即ち、一般式ABO<sub>3</sub>（但し、AはMg, Ca, Sr, BaおよびPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種類、BはTi, Zr, HfおよびSnよりなる群のうちから選ばれる少なくとも1種類）で表されるペロブスカイト型化合物、例えば、CaTiO<sub>3</sub>, (Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, Ba(Ti, Zr)O<sub>3</sub>, (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Ba(Ti, Sn)O<sub>3</sub>, Ba(Ti, Hf)O<sub>3</sub>等の製造においても同様の効果が得られる。

【0031】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のセラミック粉体の製造方法は、ABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型化合物におけるAサイト元素の水酸化物とBサイト元素の比表面積100m<sup>2</sup>/g以上の水酸化物とを、Aサイト元素/Bサイト元素のモル比が1.020～1.100の範囲内で混合したスラリーを、好ましくは約200℃で水熱反応させるものである。

【0032】これによって、粒径が0.1～0.5μmの球形状の粒子であり、Aサイト元素とBサイト元素とのモル比が1.000±0.002の範囲にあり、結晶性が高く、かつ、アリカリ金属等の不純物が極めて少ない、ペロブスカイト型化合物からなるセラミック粉体を得ることができる。

【0033】また、水熱反応のときの反応容器類として、例えばポリテトラフロロエチレン等の耐熱樹脂製を使用することができるため、高温で金属製反応容器等を用いて水熱反応させたときに生じる反応容器類からの不純物混入も防止することができる。

【0034】したがって、このセラミック粉体を用いることにより、より薄層化・多積層化した積層セラミックコンデンサを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01G 4/12

識別記号

358

庁内整理番号

FI

技術表示箇所